

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-268004

(43)Date of publication of application : 25.10.1989

(51)Int.Cl.

H01F 7/02

(21)Application number : 63-096493

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 19.04.1988

(72)Inventor : KOKUBU FUMIHARU
SHIMIZU MOTOHARU

(54) R-TM-B PERMANENT MAGNET WITH IMPROVED CORROSION RESISTANCE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an R-TM-B permanent magnet which has excellent uniformity and has remarkably improved corrosion resistance characteristics by providing a dull metal plated layer at the surface and the providing thereon a single layer of coating layer with less pin holes.

CONSTITUTION: In an R-TM-B system permanent magnet consisting of R (combination of one or two or more kinds of rare earth elements including Y), TM (a transition metal such as Fe, Co which may partly be replaced by another metal element or nonmetal element), a dull metal plated layer is provided on the surface and a single covering layer having less pin holes is provided thereon. For instance, such a dull metal plated layer is a dull Ni plated layer and the covering layer having less pin holes is a gloss Ni plated layer. Otherwise, the covering layer with less pin holes is formed by stacking a metal plating, a chromate film and a resin film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

第 2 5 9 9 7 5 3 号

(45) 発行日 平成9年 (1997) 4月 16日

(24) 登録日 平成9年 (1997) 1月 9日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F	7/02		H 0 1 F	7/02 Z
	41/02			41/02 G

請求項の数 4

(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願昭63-96493	(73) 特許権者	999999999 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	昭和63年 (1988) 4月 19日	(72) 発明者	國分 文陽 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社熊谷工場内
(65) 公開番号	特開平1-268004	(72) 発明者	清水 元治 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社熊谷工場内
(43) 公開日	平成1年 (1989) 10月 25日	(74) 代理人	弁理士 大場 充
		審査官	植松 伸二

(54) 【発明の名称】 耐食性を改善した R-TM-B 系永久磁石及び製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 R (ここで R は、Y を含む希土類元素の 1 種又は 2 種以上の組合わせ)、TM (ここで TM は、Fe、Co を中心とする遷移金属であって、一部を他の金属元素又は非金属元素で置換してよい。)、B (硼素) からなる R-TM-B 系永久磁石において、該永久磁石体の表面に無光沢金属メッキ層を設け、その上にピンホールのない被覆層を 1 層以上設けたことを特徴とする R-TM-B 系永久磁石。

【請求項 2】 無光沢金属メッキ層が無光沢 Ni メッキ層であって、ピンホールのない被覆層が光沢 Ni メッキ層である請求項 1 に記載の R-TM-B 系永久磁石。

【請求項 3】 R (ここで R は、Y を含む希土類元素の 1 種又は 2 種以上の組合わせ)、TM (ここで TM は、Fe、Co を中心とする遷移金属であって、一部を他の金属元素又

2

は非金属元素で置換してよい。)、B (硼素) からなる R-TM-B 系永久磁石を所定形状に加工後、該永久磁石の少なくとも表層部を 600~1000℃ に加熱保持した後、エッチングし、無光沢金属メッキをし、次いでその上にピンホールの少ない被覆層を 1 層以上設けることを特徴とする耐食性を改善した R-TM-B 永久磁石の製造方法。

【請求項 4】 ピンホールの少ない被覆層が、金属メッキ、クロメート皮膜、樹脂膜の順に積層されたものである請求項 1 に記載の耐食性を改善した R-TM-B 系永久磁石。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、R-TM-B 系永久磁石であって、特に多層金属メッキ層により耐食性を著しく改善したのものに関する

る。

〔従来の技術〕

電気・電子機器の高性能・小型化に伴って、その一部品たる永久磁石にも同様の要求が強まってきた。すなわち、以前の最強の永久磁石は希土類・コバルト（R-Co系）であったが、近年、より強力なR-TM-B系永久磁石が台頭してきた（特公昭61-34242号公報）。ここにRはYを含む希土類元素の1種又は2種以上の組合わせであり、TMはFe, Co等の遷移金属を中心として、一部を他の金属元素又は非金属元素で置換したもの、Bは硼素である。

従来のR-Co系磁石は、Coを多量に含有するために、元来耐食性があり表面処理を必要とするのは装飾品等に限られていた。

すなわち、R-Co系磁石を無侵食脱脂したのち、下地処理として無光沢ニッケルメッキを施し、次いで金メッキ等の各種メッキ処理を行う表面処理方法が知られていた（特開昭53-114737号）。

ここで、無侵食脱脂とは、例えばトリクロルエチレン洗浄→乳化脱脂→水洗→煮沸脱脂→水洗という脱脂法を用いる。また無光沢ニッケルメッキとは、種々の方法があるが、ワット浴において光沢剤を添加することなく高速度でメッキを行なうものであって、密着性が良く、歪の少ないメッキである。

その他にメッキしたR-Co磁石として、脱脂したのち、銅メッキを施し、さらにニッケルメッキを施し発明（特開昭57-66604号）や、各種メッキを行なうことにより機械的郷土も併せて向上する発明（特開昭49-86896号）が知られている。

なお、多層メッキとして一般的鋼材の表面処理方法が知られている。これはニッケルの自食作用を利用するものであって、素材表面にまずイオウ含有量が0.01%以下の無光沢ニッケルメッキ（ワット浴のまま）あるいは、半光沢ニッケルメッキを施す。この場合、半光沢ニッケルメッキの光沢剤にはイオウを含まない第2光沢剤、例えば1,4ブチンジオール、プロパギルアルコール等が使用される。なおワット浴から析出させた無光沢ニッケルメッキ膜中にはイオウが0.01%あるいはそれ以下の量が共析している（金属表面技術協会編：金属表面技術便覧P. 286（1984））。次にその上層として光沢あるいは半光沢ニッケルメッキ層を設けるものである。この場合、光沢剤として、イオウを含有する光沢剤（主として第1光沢剤）、例えばサッカリン、1,5ナフタリンジスルホン酸ナトリウム等が使用され、ニッケルメッキ膜中に0.03~0.08%のイオウが含有される（金属表面技術協会編：金属表面技術便覧P. 286（1984））。これは、上層を犠牲メッキとして腐食を横方向に進め（このため犠牲メッキの腐食は促進される）素材方向への腐食を食い止めるものである。

ここで二層ニッケルメッキでの上層の厚さは全ニッケ

ルメッキの厚さのほぼ20%程度にするのが原則であるとされている。

また、三層ニッケルメッキも知られている（金属表面技術協会編：金属表面技術便覧p. 287~288（1984））。

更にニッケルメッキにおいては、一般にスルファミン酸浴を用いることにより展延性に富み、電着応力も低く、厚づけ、電鍍に適することが知られている（同上p. 290）。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、従来の表面処理は素材がそれ自体耐食性を有するR-Co系磁石か、又は一般の鋼材の表面を対象として開発されたものであったため、そのまま素材自体の耐食性が著しく悪く、一般鋼材よりも劣るR-TM-B系磁石に適用すると、以下のような問題点があった。

(1) R-Co系磁石と比べて、R-TM-B系磁石は加工による影響を受けやすく、加工変質層が厚い。従って、従来の多層メッキをそのまま施したのでは、加工変質層を起点として被覆層が全体的に剥離するという問題点があった。

(2) また、素材とメッキ層との組合わせのちがいに、内部応力がR-Co系磁石の場合よりはるかに大きく、その結果メッキ層に亀裂が入り、耐食性が著しく劣化するという問題点もあった。

従って、本発明の目的は、耐食性の著しく改善されたR-TM-B系永久磁石を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、R（ここでRは、Yを含む希土類元素の1種又は2種以上の組合わせ）、TM（ここでTMは、Fe, Coを中心とする遷移金属であって、一部を他の金属元素又は非金属元素で置換してよい。）、B（硼素）からなるR-TM-B系永久磁石において、該永久磁石体の表面に無光沢金属メッキ層を設け、その上にピンホールの少ない被覆層を1層以上設けたことを特徴とするR-TM-B系永久磁石である。

本発明において、TMの一部を置換する元素は、その添加目的に応じて、Ga, Al, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Ge, Sb, Sn, Bi, Ni他を添加でき、本発明はいかなるR-TM-B系磁石にも適用できる。また、その製造方法は焼結法、溶湯急冷法、あるいはそれらの変形法のいずれの方法でもよい。

本発明において、無光沢金属メッキ層はR-TM-B系磁石本体との密着性が良好であるために必須の層である。また残留応力が少なく良質である。製造方法としては、フレオン等の有機溶剤による脱脂の後にスルファミン酸ニッケルメッキあるいはワット浴ニッケルメッキを施すのが良い。電流密度は1~20A/dm²が良く、より好ましくは1.5~2A/dm²がよい。メッキ層の厚さは10~15μmが最適である。

ここで重要なのは、R-TM-B系磁石素材の前処理であって、特に加工変質層の除去が重要である。すなわ

ち、R-TM-B系磁石は研削、切断等の加工を施されるが、この際に加工変質層が形成され、その厚みは一般に60 μ m程度であり、R-Co系磁石のそれに比べて数倍厚い。従来は、そのまま多層メッキを施されていたのであるが、それでは加工変質層のところから層状に被膜がはがれてしまうことが多かった。

そこで本発明者は、600~900℃にR-TM-B系磁石素材を加熱保持することにより加工変質層を著しく減少させることができることを知見した。すなわち、一般に表面に露出した結晶粒界に極めて参加しやすい希土類元素が濃化（その結果、Nd-Fe共晶組成に近い組成を示す。）するR-TM-B系磁石の特徴から、粒界が選択腐食され、孔食の原因となり耐食性が悪化するのであるが、600℃以上の加熱によってNd-Fe共晶（共晶点温度が640℃）に近い組成を有する粒界が局部に液晶となり、小孔を充填する結果、かかる小孔が消滅するためと考えられる。なお、実際のR-TM-B系磁石においてはNd-Fe共晶温度よりも少し低い600℃から本発明の効果があるが、1000℃を越える場合は磁石表面の酸化が促進させるので好ましくない。

次いでフレオン等の脱脂を施し、酸洗等のエッチングを施し、無光沢金属メッキ処理を行なう。

無光沢金属メッキは素材との密着性が良く、また電着応力も小さいものであるが、柱状晶組織を有するために隙間が多く、この層だけでは耐食性が不十分である。

そこで、本発明では、更にその上にピンホールの少ない被覆層を1層以上設けることを特徴とする。ピンホールの少ない被覆層としては金属メッキ層、化成皮膜層、ライニング、コーティング等何でもよいが、光沢ニッケルメッキ又は半光沢ニッケルメッキが適当である。下層と同種金属の方が電気化学的腐食を生じるおそれがないからである。光沢ニッケルメッキはワット浴、ハウフツ化浴、スルファミン酸浴のいずれでもよく、ワット浴で十分である。本発明において、光沢剤は第1光沢剤としては、1,5ナフタレンジスルホン酸ナトリウム、1,3,6ナフタレントリスルホン酸ナトリウム、サッカリン、パラトルエンスルホンアミド等が、第2光沢剤としてはホルムアルデヒド、1,4ブチンジオール、プロパギルアルコール、エチレンジアンヒドリン等が使える。

この被覆層の厚さは10~15 μ m程度が好適であり、公知の多層ニッケルメッキの場合には、この層となる上層メッキの厚さは全ニッケルメッキの厚さのほぼ30%程度にするのが原則であるが、本発明においてはそのような制約はない。これは、本発明の多層メッキが、いわゆる自食作用による犠牲メッキではなく、無光沢メッキ層と相補って発明の効果を招来するためと考えられる。

事実、本発明に係るR-TM-B系磁石は、耐食性試験においても両層とも腐食されことなく素材を保護する効果が確認された。

なお、本発明において、多層メッキ層は2層に限定さ

れず、素材表面にNi, Cr等の無光沢メッキ層を設ければ、その上層はピンホールをなくすればよく、クロメート処理のちに樹脂コーティングすることにより更に耐食性は改善される。

また、本発明においては、メッキ層における残留水素に著しく少なく、水素脆性がない。従来のメッキにおいてはメッキ直後に200℃前後の数時間ベーキングを必要としていたのと比べると、工程が省略され、かつ耐食性も顕著に向上する。水素残留量が少ない原因は不明であるが、Nd₂Fe₁₄B金属間化合物を主体とする主相と、Rが濃化したRリッチ相と、Feが濃化したFeリッチ相からなり、化学的に活性な希土類元素と鉄から大部分なるR-TM-B系磁石の粒界構造と何かの関連がありそうである。というのは、SmCo磁石においては本発明の効果が生じないからである

〔実施例〕

（実施例1）

Nd (Fe_{0.70}Co_{0.2}B_{0.07}Ga_{0.03})_{6.5}なる組成の合金をアーク溶解にて作製し、得られたインゴットをスタンブミル及びディスクミルで粗粉碎した。粉碎媒体としてN₂ガスをういジェットミルで微粉碎を行ない粉碎粒度3.5 μ m (FSSS)の微粉碎粉を得た。

得られた原料粉を15K0eの磁場中で横磁場成形（プレス方向と磁場方向が直交）した。成形圧力は2トン/cm²であった。本成形体を真空中で1090℃×2時間で焼結した。焼結体を18×10×6mm寸法に切り出し、次いで900℃のアルゴン雰囲気化中に1時間加熱保持した後に急冷し、温度を600℃に保持したアルゴン雰囲気炉で1時間保持した。この熱処理前の試料の加工変質層は80 μ m程度あったものが、熱処理後には30 μ mまで減少していた。

こうして得られた試料を、歪取り熱処理を施さないままのものを比較例として、以下の表面処理を行なった。

すなわち、前記試料片をフレオンで脱脂し、酸洗したのち、第1表に示す作業条件で無光沢スルファミン酸ニッケルメッキを施し、その上に光沢スルファミン酸ニッケルメッキを施した実施例と、比較例として磁石表面に第1表に示す種々のメッキを行なった。

第2表に実施例と比較例を対比して示す通り、本発明においては磁気特性を劣化させることなく耐食性を著しく向上し得ることがわかる。

第2表において、耐酸化性を示す指標として、前記試験片を120℃の温度、100℃の湿度の雰囲気中に3日間放置した場合（プレッシャー・クッカー・テスト（PCT））、試験片の酸化増量、酸化膜厚、テープ剥離テスト、及び外観目知を選んだ。酸化膜厚は酸化膜の最大厚みで表わしてある。

テープ剥離テストは、PCT後の試験片に巾18mmの市販のセロテープを貼りつけて、はがしたときの被覆膜のハガシの有無を目視で観察するものである。

なお、試料数は各例40個を取った。第2表、第3表に

示す数値は40個の平均値を示す。

第 1 表

	試料番号	処理	電流密度 (A/dm ²)	液温 (℃)	処理時間 (時間)	メッキ厚 (μm)
本発明	1	歪取り熱処理あり→無光沢Niメッキ→光沢ニッケルメッキ	1.5	45	2	12
比較例	2	歪取り熱処理なし→無光沢Niメッキ→光沢ニッケルメッキ	1.5	45	2	12
	3	歪取り熱処理あり→光沢Ni	1.5	45	2	12
	4	歪取り熱処理あり→通常Niメッキ	2	50	1	10
	5	歪取り熱処理あり→Cu下地メッキ→通常Niメッキ	下地 1 Ni 2	50 50	0.1 1	1 12

第 2 表

	試料番号	磁気特性			酸化増量 (mg/cm ²)	酸化被膜 (μm)	テープ剝離テスト	外観目視
		Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MGOe)				
本発明	1	12.50	16.0	35.0	0.04	0	ハガレなし	発錆なし
比較例	2	12.43	15.0	34.2	0.12	0.02	2/40 ハガレ	1/40 発錆
	3	12.45	15.4	34.4	0.10	0.08	3/40 ハガレ	1/40 発錆
	4	12.42	15.6	34.1	0.18	0.06	5/40 ハガレ	2/40 発錆
	5	12.46	15.2	34.6	0.14	0.05	4/40 ハガレ	3/40 発錆

また、フェロキシル試験 (JIS H8617) によってピンホールの有無を調べた結果を第3表に示す。光沢ニッケルメッキを施すことによってピンホールのない外層被膜の得られるのがわかる。

第 3 表

	試料番号	1cm当りのはん点数
本発明	1	0
比較例	2	1
	3	2
	4	4
	5	3

本発明に係る R-TM-B 系永久磁石の断面組織写真を第1図及び第2図に示す。倍率は300倍である。写真1は試料の平坦箇所、写真2は試料のエッジコーナ部を示すが、共に均一な膜厚であり、ピンホール、クラックがない良好な膜が得られることがわかる。また、素材と無光沢メッキ層の間にわずかに加工変質層が残留しているのが見える。無光沢メッキ層と光沢メッキ層との中間には何らかの中間層が見られる。この層が不働態を作って

いるために、本発明においては、単に無光沢メッキ層の素地密着の良さと、光沢メッキ層のピンホールがないことの両効果の総和ではなく、それ以上に耐食効果が得られるものと思われる。

(実施例2)

実施例1で得られた試料を更に濃度6.0g/l (pH=1.3) の無水クロム酸液に50℃で5分間浸漬し、常温放冷で乾燥しクロメート処理をした。それを実施例1と同様に評価したところ酸化増量0.03mg/cm²であった。また、クロメート処理後、磁石を陰極、SUS316材を陽極とし、温度29℃、電圧180V、4分の条件で電着させ、熱硬化によって架橋反応をおこさせて凝固塗着 (電着塗装) させた。試料の酸化増量は0.01mg/cm²と極めて耐食性が良いものであった。なお、実施例ではスルファミン酸ニッケル浴を用いた例を示したが、その他のメッキ浴例えばワットニッケル浴、ハウフツ化物ニッケル浴でも同様の効果が得られる。また、ニッケル以外の他の金属或いは合金による組み合わせでも同様の効果が得られる。

[発明の効果]

本発明によれば、希土類と鉄を主体として磁石において、従来の多層金属メッキでは不十分であった耐食性の顕著な向上が計れ、かかる高性能磁石の用途を著しく拡

大する効果が達成できる。

【図面の簡単な説明】

第1図、第2図は各々、本発明の一実施例による断面金属組織写真を示す。

【第1図】



【第2図】

